

The Preparation and Testing of HDI- Synthetic PU Shoe Adhesive

A Thesis Submitted for the Degree of Master of Philosophy
at Xiamen University

by

Li Li-Yang

Supervisors: Professor Xia Hai-Ping

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University

July 2003

HDI 系合成型鞋用聚氨酯胶粘剂的制备与表征

摘 要

聚氨酯胶粘剂是分子链中含有氨酯基(—NHCOO—)和/或异氰酸酯基(—NCO)类的胶粘剂。我国目前市场上聚氨基甲酸酯类鞋胶的生产基本上是购买商品化的聚氨酯树脂(大多数为进口产品)加入混合溶剂及助剂加以溶解而制得,在胶的配制过程中并不涉及主材料(聚氨酯树脂)的合成反应,故称之为“溶解型聚氨基甲酸酯鞋用粘合剂”。该产品生产成本较高且耗费大量外汇。本论文的特点是以多元醇和多异氰酸酯为主原料,辅以混合溶剂、扩链剂、催化剂等助剂,在反应釜中通过缩聚反应直接合成聚氨基甲酸酯鞋用粘合剂。因此,称之为“合成型聚氨基甲酸酯鞋用粘合剂”,使生产成本大大下降。国内外虽有一些“合成型聚氨基甲酸酯粘合剂”的研究报道,但所使用的多异氰酸酯一般是TDI(甲苯二异氰酸酯)或MDI(二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯),用于鞋制品粘合也有发黄等问题,本论文采用HDI(六亚甲基二异氰酸酯)为反应应用多异氰酸酯,所制得的产品不会黄变,对各种鞋材的粘结强度高,是一种优质、低成本的新型鞋用粘合剂。

本论文不仅探索了两种体系的反应型聚氨酯胶粘剂的合成工艺和配方,还对粘接工艺进行了选择和探讨。并利用红外光谱、DSC、XRD等手段,对反应中投料配比的影响,反应温度及反应时间的影响,催化剂的影响,不同反应溶剂的影响等方面进行了研究,尤其是这些变化对粘接性能、涂膜相对分子量、耐水性和耐溶剂性,以及聚氨酯结晶性的影响进行了初步的研究。

在对以甲苯为反应溶剂的配方研究基础上,成功研制了以乙酸乙酯为反应溶剂的配方,即成功合成了HDI系无“三苯”合成型聚氨酯鞋用胶粘剂,粘接

性能优异。在以甲苯为反应溶剂的配方中，反应温度应控制在 75℃，OH/NCO 投料比控制在 1.01~1.02，反应时间在 7h 以上；在以乙酸乙酯为反应溶剂的配方中，反应温度控制在 75℃，OH/NCO 投料比控制在 0.93~0.95，反应时间在 9h 以上。本论文对配方中聚酯多元醇的选择及配比也进行了研究，确定选择分子量分别为 2000 和 3000 的两种聚己二酸丁二醇酯，配比为 1: 14.34（重量比）。在对催化剂的影响的研究中证实催化剂对反应有着明显的活化和加速作用，不加催化剂反应十分缓慢。

本论文经实验确定了一套效果良好的粘接工艺：活化温度在 50~80℃，活化时间在 10min 左右，固化剂的最佳加量值为主剂的 3%。

本论文对一系列配方进行了系统的表征，讨论了各种影响因素对聚氨酯胶粘剂结构和性能的影响。在甲苯体系中，OH/NCO 投料比的影响结果是：OH/NCO 投料比为 1.01~1.02 时相对分子量较大；为 1.00 左右时耐水性和耐溶剂性较好；为 1.02，0.99 时结晶致密度最大；在 0.94 时剥离强度较大；反应温度的影响结果是：75℃和 95℃时相对分子量较大；75℃和 95℃时耐水性和耐溶剂性较好；75℃、85℃及 95℃时结晶致密度较大；95℃时剥离强度最高，75℃和 85℃时也较好。在乙酸乙酯体系中，控制反应温度为 75℃，OH/NCO 投料比的影响结果是：在投料比为 0.92 时相对分子量最大；在 0.93 时耐水性最好，在 0.95 时耐溶剂性最好；结晶致密度和剥离强度在 0.92 时最大，随 OH/NCO 的增大而减小。

关键词：鞋用聚氨酯胶粘剂 合成工艺 粘接工艺

The Preparation and Testing of HDI- Synthetic PU Shoe Adhesive

Abstract

Polyurethane(PU) adhesive is a kind of adhesive which molecular chain includes —NHCOO— group / or —NCO group. Because of its great capability, PU adhesive are applied widely in country economy. Now in the market the production of PU adhesive is to buy commercial PU resin(most of these are inletted) and then add to mixed solvent and assistants to dissolve the resin. The course doesn't involve the synthetic reaction of the main material—PU resin, so it can be called "Solution PU Shoe Adhesive". The cost of this method is very high and cost a lot of foreign currency every year. We use polyvalent alcohol and polyisocyanate as main materials, with assistants of mixed solvent, extender and catalyzer, and then add them to polymerization still to prepare PU shoe adhesive through condensation polymerization directly. So the production can be called "Synthetic PU Shoe Adhesive". The cost of this method is much lower. In most reports of "Synthetic PU Shoe Adhesive" in the country and out of the country, they used TDI(tolylene diisocyanate) or MDI[4,4'-methylene-bis(phenyl isocyanate)] as reactive polyisocyanate. The production will easily come to be yellowing, especially in the use of shoe materials. This thesis used HDI(hexamethylene diisocyanate) as reactant to prepare a kind of PU adhesive with resistance to yellowing and with high adhesion strength at most shoe materials. The production is a new kind of high performance,

low cost PU shoe adhesive.

The basal chemical principium, preparation technics and formula, and adhesive bonding technics were discussed in this thesis. This thesis was mainly focused on the effects of OH/NCO molar ratio, catalyzer, reaction time, reaction temperature and reaction solvent, especially the resistance to water and solvent, adhesive bonding properties for PVC leatheroid and the crystallinity of product films, through the FT-IR spectra, Differential Scanning Calorimetric(DSC), wide-angle X-ray diffraction(WAXD) and other methods.

This thesis found the optimal preparation method and elementary formula of PU adhesive when using toluene as reaction solvent. On the basis, we investigated to prepare PU adhesive using ethyl acetate as reaction solvent. So in the non-toluene solvents, high quality and pollution-free shoe adhesive is synthesized successfully. When we use toluene as reaction solvent, the temperature and time of reaction are 75 °C and longer than 7h; OH/NCO molar ratio is 1.01~1.02. When we use ethyl acetate as reaction solvent, the temperature and time of reaction are 75°C and longer than 9h; OH/NCO molar ratio is 0.93~0.95. The thesis also investigated the selection of polyester and confirmed using two kinds of PBA. The molecular weight of one kind of PBA is 2000, the molecular weight of the other kind of PBA is 3000. And the weight ratio of these is 1:14.34. The thesis confirmed that catalyzer can activate and accelerate the reaction. Without catalyzer, the reaction can process very difficultly.

In this thesis, we found the optimal adhesive bonding technics. The time and temperature of activation are 10min and 50~80°C. The dosage of curing agent is 3% of main agent.

By series experiments, some helpful results and rules were derived in this thesis. In the system of toluene, the results of the effects of OH/NCO molar ratio are as the following: relative molecular weight is larger when the ratio is 1.01~1.02; resistance

to water and solvent is better when the ratio is 1.00; the crystallinity is higher when the ratio is 1.02 and 0.99; the adhesion strength is higher when the ratio is 0.94. The results of the effects of reaction temperature are as the following: relative molecular weight is larger at 75°C and 95°C; resistance to water and solvent is better at 75°C and 95°C; the crystallinity is higher at 75°C 、 85°C and 95°C; the adhesion strength is higher at 95°C . And at 75°C and 85°C, the strength is high, too. In the system of ethyl acetate, the reaction temperature is 75°C. The results of the effects of OH/NCO molar ratio are as the following: relative molecular weight is larger when the ratio is 0.92; resistance to water is better when the ratio is 0.93; resistance to solvent is better when the ratio is 0.95; the crystallinity and the adhesion strength is higher when the ratio is 0.92.

Keywords: Polyurethane Shoe Adhesive Preparation Technics Adhesive Bonding Technics

目 录

第一部分	前言	1
第一章	聚氨酯胶粘剂概述	1
1.1	聚氨酯材料简介	1
1.2	聚氨酯胶粘剂的特点及分类	2
1.3	鞋用聚氨酯胶粘剂概况	4
1.4	本论文的主要工作和创新点	6
第二章	制备聚氨酯胶粘剂的基本化学原理	8
2.1	异氰酸酯	8
2.1.1	异氰酸酯的结构特征与反应活性	8
2.1.2	影响异氰酸酯反应活性的因素	9
2.1.3	异氰酸酯的主要化学反应及本实验的基本化学反应	10
2.2	聚氨酯胶粘剂的结构与性能	11
2.2.1	软段对性能的影响	12
2.2.2	硬段的影响	12
2.2.3	分子量、交联度的影响	12
2.2.4	添加剂的影响	13
	参考文献	13
第二部分	实验部分	16
第三章	主要原料和仪器	16
第四章	实验方法	18
4.1	制备方法的研究	18
4.1.1	原料的选择	18
4.1.2	制备工艺	20

4.2 表征方法的概述	21
参考文献	23
第三部分 结果与讨论	25
第五章 粘接机理和粘接工艺的选择	25
5.1 聚氨酯胶粘剂的粘接机理	25
5.2 粘接工艺的研究	27
参考文献	33
第六章 聚酯多元醇的选择及配比	34
6.1 聚酯多元醇种类的选择	34
6.2 聚酯多元醇配比的选择	36
6.2.1 不同聚酯配比下制备的聚氨酯胶粘剂物理性质的比较	36
6.2.2 相对分子量的变化	37
6.2.3 涂膜耐水性和耐溶剂性的比较	39
6.2.4 涂膜的 DSC 分析	40
6.2.5 涂膜的 XRD 曲线图	43
6.2.6 涂膜的 IR 表征	44
6.2.7 结论	45
参考文献	46
第七章 甲苯为溶剂的聚氨酯胶粘剂的制备及表征	48
7.1 不同 $n_{\text{OH}}/n_{\text{NCO}}$ 投料比的影响	48
7.1.1 涂膜相对分子量的变化	49
7.1.2 涂膜耐水性和耐溶剂性	50
7.1.3 以水或溶剂浸泡前后 DSC 和 XRD 测试比较	51
7.1.4 涂膜的 DSC 分析	53
7.1.5 涂膜的 XRD 分析	55

7.1.6	涂膜的 IR 分析	58
7.1.7	粘结性能的测试	60
7.2	不同反应温度的影响	62
7.2.1	相对分子量的变化	63
7.2.2	涂膜耐水性和耐溶剂性	64
7.2.3	不同反应温度下产品涂膜的 DSC 分析	65
7.2.4	不同反应温度下产品涂膜的 XRD 分析	66
7.2.5	不同反应温度下产品涂膜的红外分析	67
7.2.6	不同反应温度下产品的粘接性能测试	69
7.3	不同反应时间（反应程度）的影响	69
7.3.1	不同反应时间涂膜的红外分析	70
7.3.2	不同反应时间预聚体物理性质的比较	72
7.3.3	不同反应时间相对分子量的变化	73
7.3.4	不同反应时间涂膜 XRD 的分析	73
7.4	催化剂的影响	74
7.4.1	不加催化剂下不同反应时间的红外光谱图	74
7.4.2	不加催化剂下不同反应时间的 XRD 衍射图	76
7.4.3	结论	76
	参考文献	77
第八章	乙酸乙酯为溶剂的聚氨酯胶粘剂的制备及表征	79
8.1	不同 $n_{\text{OH}}/n_{\text{NCO}}$ 投料比的影响	79
8.1.1	涂膜相对分子量的变化	80
8.1.2	涂膜耐水性和耐溶剂性	81
8.1.3	分别以水和溶剂浸泡前后 DSC 和 XRD 测试比较	82
8.1.4	涂膜的 DSC 分析	84

8.1.5	涂膜的 XRD 分析	85
8.1.6	涂膜的 IR 分析	86
8.1.7	粘结性能的测试	87
8.2	不同反应时间（反应程度）的影响	88
8.2.1	不同反应时间涂膜的红外分析	88
8.2.2	不同反应时间预聚体物理性质的比较	89
8.2.3	不同反应时间相对分子量的变化	89
8.2.4	不同反应时间涂膜 XRD 的分析	90
8.3	和甲苯组结果的比较及结论	91
	参考文献	92
	第四部分 结论	93
	致 谢	95

第一部分 前言

第一章 聚氨酯胶粘剂概述

1.1 聚氨酯材料简介

在分子结构主链上含有许多氨基甲酸酯基团（—NHCOO—）的聚合物，通称为聚氨基甲酸酯，简称为聚氨酯（PU）。聚氨酯是一种新型的具有独特性能和多方面用途的高聚物，其工业化生产主要是由多元有机异氰酸酯和各种氢给予体化合物（通常如含有端羟基的多元醇化合物）反应而制备的^[1]，其结构

简式可写为： $\left[\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—R—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR'—O—} \right]_n$ ，其重复的结构

单元中含有氨基甲酸酯链节（—R—NH— $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR'—}$ ）。该链节的结构有类似于

酰胺基团（—NH— $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ ）及酯基团（— $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OR}$ ）的结构，因此，聚氨酯的化学与物理性质介于聚酰胺和聚酯之间^[2]，决定了它具有耐油、耐磨、韧性、高弹性、耐寒性、耐化学性及耐用性、高光泽度等优点^[3~5]。选择不同数目的官能团和不同类型的官能基，采用不同的合成工艺，能制备出性能各异、表现形式多种多样的聚氨酯产品。有从十分柔软到极其坚硬的泡沫塑料，有耐磨性能优异的弹性橡胶，有光泽性的油漆、涂料，也有高回弹性的合成纤维、抗挠曲性能优良的合成皮革、粘接性能优良的胶粘剂等，逐渐形成了一个品种多样、性能优异的新型合成材料系列。随着产品应用的不断拓展，这类聚合物已成为从航空飞行器到工农业生产，从文体娱乐器械到人们日常的衣食住行等各个领

域中经常使用的材料。因此，聚氨酯合成材料已成为近几十年来发展速度最快的材料之一^[1]。

聚氨酯工业已有 60 多年的发展历史。1936 年，德国化学家奥托·拜耳（Otto·Bayer）及其同事们在研究异氰酸酯的加成聚合反应过程中，首次合成出含有氨基甲酸酯特性基团的化合物。在第二次世界大战期间，德国合成出最早的氨基甲酸酯聚合物，命名为埃加密德 U（Igamid U），并成功地制备出类似尼龙的合成纤维，取名为帕龙 U（Perlon U）。1944 年，建成月产 10t 的中试生产车间。随后，开展了系列的理论、应用研究，奠定了聚氨酯材料的基础研究和应用开发工作，并于 1947 年开始工业化。我国聚氨酯工业是 20 世纪 60 年代初开始研究开发的，现已初具工业规模^[1]。

1.2 聚氨酯胶粘剂的特点及分类

在聚氨酯的应用领域中，聚氨酯胶粘剂占有着相当重要的地位。聚氨酯胶粘剂是分子链中含有氨酯基（—NHCOO—）和/或异氰酸酯基（—NCO）类的胶粘剂。它由于性能优越，在国民经济中得到广泛应用，是八大合成胶粘剂中的重要品种之一^[6~9]。聚氨酯胶粘剂与其他胶粘剂比较，具有以下特点^[9~13]：

- （1）其卓越的低温性能。这一优点超过所有其他类型的胶粘剂，其粘合层可在 -196℃（液氮温度），甚至在 -253℃（液氢温度）下使用。
- （2）聚氨酯胶粘剂中含有很强极性和化学活泼性的异氰酸酯基（—NCO）和氨酯基（—NHCOO—），与含有活泼氢的材料，如泡沫塑料、木材、皮革、织物、纸张、陶瓷等多孔材料和金属、玻璃、橡胶、塑料等表面光洁的材料都有着优良的化学粘合力。而聚氨酯与被粘合材料之间产生的氢键作用使分子内聚力增强，会使粘合更加牢固。
- （3）调节聚氨酯树脂的配方可控制分子链中软段与硬段的比例以及结构，制成不同硬度和伸长率的胶粘剂。其粘合层从柔性到刚性可任意调节，从而满足不同材料的粘接。

- (4) 聚氨酯胶粘剂具备优异的抗剪切强度和抗冲击特性, 适用于各种结构性粘合领域, 并具备优异的柔韧特性。
- (5) 聚氨酯胶粘剂可加热固化, 也可以室温固化。粘合工艺简便, 操作性能良好。
- (6) 聚氨酯胶粘剂固化时没有副反应发生, 因此不易使粘合层产生缺陷。
- (7) 多异氰酸酯胶粘剂能溶于几乎所有的有机溶剂中, 而且异氰酸酯的分子体积小, 易扩散, 因此多异氰酸酯胶粘剂能渗入被粘材料中, 从而提高粘附力。
- (8) 聚氨酯胶粘剂具备优异的橡胶特性, 能适应不同的热膨胀系数基材的粘合, 它在基材之间形成柔软有回弹特性的高强度软性粘接层, 不仅粘接强度高, 而且还具有优异的缓冲、减震功能。
- (9) 多异氰酸酯胶粘剂粘接橡胶和金属时, 不但粘合牢固, 而且能使橡胶与金属之间形成软—硬过渡层, 因此, 这种粘合内应力小, 能产生更优良的耐疲劳性能。
- (10) 聚氨酯胶粘剂具有良好的耐磨、耐水、耐油、耐溶剂、耐化学品、耐臭氧以及耐细菌等性能。

聚氨酯胶粘剂的缺点是在高温、高湿下易水解而降低粘合强度^[14]。

聚氨酯胶粘剂的类型、品种较多, 其分类也有诸多方法^[1, 2, 6, 10], 一般可按反应组成、溶剂类型(有机溶剂、水性、无溶剂)、包装(单组分、双组分)以及用途、特性等方法分类。从化学观点来看, 可分成四种类型:

- (1) 多异氰酸酯胶粘剂: 它是由多异氰酸酯单体溶解于适当比例的溶剂中或与橡胶混合而制得的改性多异氰酸酯胶粘剂。它是利用端基高活性的一NCO 基团与吸附在被粘材料表面上的水分发生反应, 亦能在含碱性材料(如玻璃)的表面上发生聚合反应, 导致在被粘合的界面上产生化学键, 粘合强度高, 且粘合层耐疲劳性特别优越。但多异氰酸酯的毒性较大, 柔韧性又差, 现较少以单体形式单独使用。

- (2) 端基为异氰酸酯基的聚氨酯预聚体胶粘剂：它是由异氰酸酯与多羟基化合物（聚酯或聚醚多元醇）反应后，制成端基为—NCO 的聚氨酯预聚体。该预聚体有高的极性和活泼性，能与含有活泼氢的化合物反应，除此之外，其预聚体中的氨基甲酸酯基（—NHCOO—）与被粘材料之间产生氢键作用致使分子间作用力增强，因而粘合更加牢固。该类胶粘剂是聚氨酯胶粘剂中重要的一部分，有单组分、双组分，溶剂型、无溶剂型和低溶剂型等不同类型。
- (3) 含端羟基的聚氨酯胶粘剂：它是由二异氰酸酯与二官能度的聚酯或聚醚多元醇反应生成，其结构是含端羟基的线型氨酯聚合物，称为异氰酸酯改性聚合物，也可成为热塑性聚合物。该类胶粘剂既可作热塑性树脂胶粘剂使用，亦可通过分子两端羟基的化学反应固化作为热固化性树脂胶粘剂使用。该胶属双组分胶粘剂，使用前在现场按比例配置，以溶剂型涂敷使用。
- (4) 聚氨酯树脂胶粘剂：是由异氰酸酯与多羟基化合物充分反应，制成的溶液、乳液、薄膜、粉末等品种的胶粘剂。这种类型的胶粘剂其基本粘接机理为聚氨酯树脂中的各种极性基团与极性被粘材料之间的相互作用力以及大量氢键作用。近年来单组分反应型热熔胶有了很大的发展^[15~18]。

本论文的工作主要是研究鞋用双组分聚氨酯胶粘剂的制备，使之适用于工业化生产，解决生产中出现的一些问题，并对其进行了系统的表征和性能测试。

1.3 鞋用聚氨酯胶粘剂概况

我国是世界上最大的制鞋国家，1998 年鞋的产量已达 20 亿双以上，若以每双鞋 18~26g 用胶量计算，则年需聚氨酯胶粘剂 3.2~5.2 万吨^[19~20]。前些年我国制鞋工业中主要使用氯丁胶胶粘剂，聚氨酯用量较少。氯丁胶胶粘剂初粘性好、可冷粘、价格便宜等是其优点，但其不耐增塑剂渗透，对软 PVC、热塑性橡胶、PU 革等新型鞋用材料粘接性差，已不适应制鞋工业发展的要求^[21]。而且，

鞋用聚氨酯胶粘剂每双鞋的涂胶量比氯丁胶减小一半, 因此, 从经济上核算, 制鞋工业采用聚氨酯胶粘剂也是合算的。目前欧、美 80%~90% 的鞋用胶已为聚氨酯胶粘剂所占领。国内也必然是这样趋势^[6]。制鞋业发达的福建、广东聚氨酯鞋胶的用量已超过氯丁系鞋胶。聚氨酯鞋胶应用的发展速度可见一斑。

鞋用胶粘剂的性能要求因鞋材、鞋型和粘接工艺的不同而异, 但从整体而言, 鞋用胶粘剂应具备下列性能^[22~23]:

- (1) 对异种材质、不同结晶性材质具有足够的粘接强度, 尤其是剥离强度要高;
- (2) 粘接初粘性高, 适应制鞋生产线的要求;
- (3) 施胶工艺简便, 易于操作, 适用期可调, 适应制鞋生产线的需要;
- (4) 具有适度的耐热性、足够的耐水性和粘接耐久性。

本论文制备的鞋用胶粘剂都能满足以上的要求。

目前作为鞋用胶粘剂主要是双组分聚氨酯胶粘剂和热塑型胶粘剂^[1]。双组分胶粘剂通常由甲、乙两个组分组成, 两个组分是分开包装的, 使用前按一定比例配制即可^[24~25]。甲组分(主剂)为端羟基聚氨酯组分, 乙组分(固化剂)为含游离异氰酸酯基团的组分, 本论文研究的胶粘剂属于这种。而另一种主剂为端基—NCO 的聚氨酯预聚体, 固化剂为低分子量的多元醇或多元胺的聚氨酯胶。因为聚氨酯预聚体的储存稳定性差, 所以不在本文讨论之列。双组分聚氨酯胶的甲、乙组分按一定的比例混合生成聚氨酯树脂^[26~29]。作为鞋用胶粘剂的双组分聚氨酯胶粘剂具有以下特点^[30]:

- (1) 属反应性的胶粘剂在两个组分混合后, 发生交联反应, 产生固化产物。
- (2) 制备时, 可以调节两组分的原料组成和分子量, 使之在室温下有合适的粘度。
- (3) 通常可室温固化。一般来说, 双组分聚氨酯胶粘剂有较大的初粘力, 可加热固化, 其最终粘合强度比单组分胶粘剂大, 可以满足结构胶粘剂的要求。
- (4) 两个组分的用量可在一定范围内调节, 一般存在着一定容忍度。两组分

的 NCO/OH 摩尔比在一般情况下大于或等于 1，当固化时，一部分 NCO 基团参与胶的固化反应，产生化学粘合力，多余的 NCO 基团在加热固化时，还可产生脲基甲酸酯，缩二脲等，增加交联度，提高了胶层的内聚强度和耐热性。

(5) 该类胶粘剂是目前耐低温性能最好的胶粘剂品种，且环境温度越低，粘合强度越高。

对于溶剂型双组分胶粘剂来说，其主剂分子量较大，初粘性能较好，两组分的用量可在较大范围内调节，NCO/OH 摩尔比可小于 1 或大于 1 的数倍。当 NCO 组分（固化剂）过量较多的场合，多异氰酸酯自聚形成坚韧的胶粘层，适合于硬材料的粘接；在 NCO 组分用量少的场合，则胶层柔软，可用于皮革、织物等软材料的粘接，适宜作鞋用胶粘剂^[6]。

由于溶剂型胶粘剂含有大量有机溶剂，具有一定的毒性和挥发性，目前开始研制使用水性聚氨酯作为鞋用胶粘剂。但水性聚氨酯胶粘剂与溶剂型相比，干燥较慢，对表面疏水性的基材的润湿能力差，成膜性对温度依赖大，机械性能、耐水性、耐溶剂性都较差，且乳液性能不稳定，更难以规模化生产，因此暂不能作为广泛使用、成本低廉的鞋用胶粘剂^[31~35]。

作为鞋用双组分聚氨酯胶粘剂有两种，一种主剂是端基 NCO 的聚氨酯预聚体，固化剂为低分子量多元醇或多元胺；另一种主剂是羟基组分，固化剂为含游离多异氰酸酯基团的组分。前者不易贮存，—NCO 易与空气中的活泼氢发生反应，降低胶粘剂的使用率，所以我们选用后者作为研究的对象。

1.4 本论文的主要工作和创新点

目前国内的鞋用双组分聚氨酯胶粘剂主要为“溶解型”聚氨酯胶粘剂^[36]，即用间歇法或连续法生产的聚氨酯胶粒在使用前加入适当的溶剂配制成胶液。这种方法的优点是胶粒易贮存，易运输。国外的胶粘剂厂都是卖出胶粒，由制鞋厂自行配制胶液，但国内由于生产条件和技术的限制，且考虑到配制胶液的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库